

001426606

WPI Acc No: 75-76341W/197546

Antistatic agents for plastic mouldings and films - comprise methacrylate copolymers

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM KK (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	----------	------

JP 50045055	A	19750422				197546	B
-------------	---	----------	--	--	--	--------	---

JP 78015747	B	19780526				197825	
-------------	---	----------	--	--	--	--------	--

Priority Applications (No Type Date): JP 7395759 A 19730828

Abstract (Basic): JP 50045055 A

Plastic mouldings or films are immersed in or coated with solns. of copolymers derived from $\text{CH}_2:\text{CMeCO}_2\text{CH}_2\text{-CH(OH)CH}_2\text{N}^+\text{RR}_1\text{R}_2\text{X}^-$ (where R, R₁,

R₂ = 1-4 C alkyl; X = halogen or ClO₄), and vinyl cpds. are heated to improve the antistatic props. of the mouldings or films. In an example, glass fibre-reinforced polypropylene plate having surface resistivity 2×10^{17} was immersed 1 sec. in a 5% solids soln. of

2-hydroxy-3-(methacryoyloxy)propyl trimethyl-ammonium chloride-methyl methacrylate copolymer (I) in MeOH and heated 30 mins. in air at 150 degrees C. The plate had surface resistivities 3×10^{11} , 8×10^{11} , and 2×10^{12} after 0, 2 and 100 hrs. of washing in H₂O, compared with 5×10^{11} and 5×10^{16} after 0 and 2 hr. of washing for a similar plate warmed 30 mins. at 50 degrees after coating with (1).

特許公報

昭53-15747

⑤Int.Cl.²

識別記号 ⑤日本分類

庁内整理番号 ④公告 昭和53年(1978) 5 月 26日

C 08 J 7/04

25(5) K 111.5

6365-47

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑤4プラスチック成形物の帯電防止法

⑥1特 願 昭48-95759

⑥2出 願 昭48(1973)8月28日

公 開 昭50-45055

⑥3昭50(1975)4月22日

⑥7発 明 者 徳和目睦男

大竹市御園1の2の6

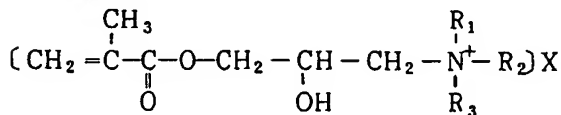
⑥7出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3の2の5

⑥4代 理 人 弁理士 山口和

⑤7特許請求の範囲

1 一般式



[I]

(式中 R₁, R₂ および R₃ は炭素原子数1ないし4のアルキル基、Xはハロゲン原子または CLO₄ を表わす。)で示される化合物(A)、α, β - 不飽和カルボン酸、そのエステル、アミド、ステレンおよび不飽和アルコールのカルボン酸エステルから選ばれるビニル化合物(B)、重合開始剤(C)および溶媒(D)からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を60℃以上で10分以上加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法。

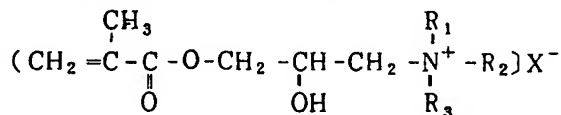
発明の詳細な説明

本発明はプラスチック成形物の永続的帯電防止法に関する。

本発明においてプラスチック成形物とはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリ

定剤、充填剤、顔料などの添加剤を配合してなる前記熱可塑性樹脂組成物からなる成形物をいう。本発明はポリアミド、ポリアクリル系樹脂あるいはその組成物からなる成形物やガラス繊維入りポリオレフィンの成形物への適用においてすぐれている。一般にプラスチック成形物は静電気の発生が著しく、そのために成形物表面に塵埃が付着し、商品価値が低下する。それを防止するためプラスチックに帯電防止剤を練り込んだ後成形したり、成形物の表面に帯電防止剤を塗布したり、成形物を帯電防止剤を含む溶液中に浸漬したりする方法が一般に行なわれている。しかし練り込み法では帯電防止効果の発現に長時間を要し、場合によってはさらにプラスチックの機械的特性などに悪影響を及ぼす欠点がある。一方、塗布法や浸漬法では、帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性に劣ることが大きな欠点であった。

本発明は帯電防止効果のある後記一般式(I)で示される化合物とビニル化合物との共重合を行ない帯電防止効果を有する水に不溶な重合体を得、これをプラスチック成形物の表面に付着させ、プラスチック成形物の帯電防止効果を永続的に維持しようとするものであり、一般式



[I]

(式中 R₁, R₂ および R₃ は炭素原子数1ないし4のアルキル基、Xはハロゲン原子または CLO₄ を表わす。)で示される化合物(A)、α, β - 不飽和カルボン酸、そのエステル、アミド、ステレンおよび不飽和アルコールのカルボン酸エステルから選ばれるビニル化合物(B)、重合開始剤(C)および溶媒(D)からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を60℃以上で

3

10分以上加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法である。

本発明において使用される一般式〔I〕で示される化合物としては R_1 、 R_2 および R_3 がメチル基またはエチル基、 X が塩素の場合が代表的である。

重合体溶液の調合に使用する一般式〔I〕で示される化合物は10ないし50重量部の割合であるのが好ましい。10重量部未満の場合は帯電防止効果が十分でなく、50重量部を越える場合は、重合体中の一般式〔I〕で示される化合物単位の含有量がふえ、水溶性になるので帯電防止効果の永続性が著しく劣る。

本発明に使用されるビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステルなどのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類、スチレン、酢酸ビニルなどの不飽和アルコールのカルボン酸エステルなどが、一般式〔I〕で示される化合物との共重合性、得られた重合体の水溶性の点から推奨される。特に好ましいのはメタクリル酸メチル、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどである。ビニル化合物の使用量は50ないし90重量部であるのが好ましい。

本発明に使用される重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、第三ブチルペルオキシドなどの過酸化物や、過硫酸アンモンまたは過硫酸ナトリウムとヒドロサルファイト、サルファイトまたはチオサルファイトを共用するいわゆる酸化還元触媒などが用いられる。重合開始剤は0.01ないし1.0重量部使用されるのが一般的である。

本発明に使用される溶媒はメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコールであるのが一般式〔I〕で示される化合物およびビニル化合物を可溶にするので好ましい。一般的にはメタノールまたはエタノールが用いられる。溶媒の使用量は100ないし100,000重量部が適当であり、100重量部より少ないと重合体溶液の粘度が大きくなり粘稠性が増すためプラスチック成形物への均一な付着が困難となるため適当ではなく、10000重量部より多いと、プラスチック成形物への有効な帯電防止重合体の付着量が少なく、

4

帯電防止効果が十分でない。

一般式〔I〕で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を前述の割合で調合後、加熱すると、一般式〔I〕で示される化合物とビニル化合物とが容易に共重合を開始するが、60℃ないし80℃の温度で1時間ないし24時間加熱して得られる重合体が、プラスチック成形物の表面に付着した場合の耐水洗性においてすぐれている。

前記重合体をプラスチック成形物に付着する方法としては、浸漬あるいはスプレーなどによる塗布のように通常実施されている方法を実施した後、加熱する方法が採用できる。この加熱は60℃以上とくに好ましくは60℃ないし160℃で、

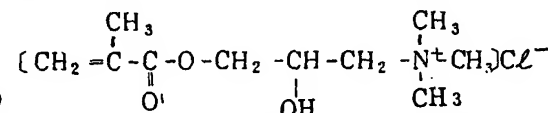
10分間以上とくに好ましくは10分間ないし24時間行われる。前記重合体を付着させたプラスチック成形物を160℃を越える温度で24時間を越える時間加熱すると、プラスチック成形物が溶融したり劣化するので好ましくない。なお浸漬は常温の重合体溶液にプラスチック成形物を瞬間的浸漬するだけでも十分である。

本発明の帯電防止法を施したプラスチック成形物は、帯電防止効果の発現が早く、かつ帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性にすぐれている。またプラスチック成形物の外観がそこなわれることなく、むしろ光沢が増し、商品価値を高める効果もある。

次に実施例を示すが、実施例において耐水洗性は成形物100ml/分 cm^2 の流水(温度25℃)中に所定の時間放置した後乾燥し、測定した表面抵抗で示した。なお表面抵抗は横河ヒューレットパッカート社製4329A型絶縁抵抗計を用いて、温度23℃相対湿度65%の雰囲気下で測定した。

実施例 1~2、比較例 1~3

ガラス繊維入りポリプロピレンを200℃で、射出成形して板(表面抵抗 $2 \times 10^{17} \Omega$)を得た。



が35g、メタクリル酸メチル65g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65℃で24時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフェンスケ粘度計で測定した粘

度は850センチストークスであつた。)にさら *加熱した。この板について第1表に示す時間だけにメタノールを加え、5%メタノール溶液にした。水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果はこの溶液に前記板を1秒間浸漬し取り出した後、第1表に示した。
第1表に示す温度および時間だけエアオープンで*

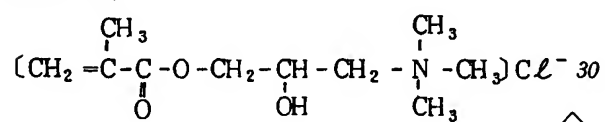
第 1 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
加 熱 温 度		50℃		150℃		
加 熱 時 間		30分間	1時間	5分間	30分間	1時間
水 洗 時 間	0時間	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	5×10^{16}	5×10^{16}	9×10^{15}	8×10^{11}	8×10^{11}
	20	—	—	—	3×10^{12}	4×10^{12}
	40	—	—	—	1×10^{12}	1×10^{12}
	100	—	—	—	2×10^{12}	1×10^{12}

この場合、表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。エアオープンにおける成形物の加熱温度が50℃(比較例1および2)では加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きくなる。20 また加熱時間が5分(比較例3)と短い場合も同様に表面抵抗値が短時間で大きくなる。

実施例 3~4、比較例 4~5

アクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよび NBR からなる3成分系プラスチック(組成比 67:33:12)を空冷インフレーション法で 190℃でフィルム(表面抵抗 $1 \times 10^{16} \Omega$)に成形した。



△が20g、メタクリル酸メチル80g、過酸化ベンゾイル0.5g、およびエタノール150gからなる溶液を63℃で24時間加熱して得られる溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は900センチストークスであつた。)にさらにエタノールを加えて、3%エタノール溶液にした後、前記フィルムを浸漬しエアオープンで第2表に示す温度および時間だけ加熱した。エアオープンから取り出したフィルムについて第2表に示す時間だけ水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果は第2表に示した。

第 2 表

		比較例 4	比較例 5	実施例 3	実施例 4
加 熱 温 度		50℃		60℃	
加 熱 時 間		30分間	24時間	30分間	24時間
水 洗 時 間	0時間	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
	2	2×10^{15}	4×10^{13}	7×10^{11}	8×10^{11}
	50	8×10^{15}	6×10^{15}	2×10^{12}	5×10^{11}
	100	—	—	6×10^{13}	3×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

加熱温度が50℃(比較例5および6)では、加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きな

7

8

る。

実施例 5

市販の低圧法ポリエチレン、ポリプロピレンを260℃で射出成形した板(表面抵抗 $3 \times 10^{17} \Omega$ 以上)、市販の硬質ポリ塩化ビニル板(表面抵抗 $3 \times 10^{16} \Omega$)および6-ナイロンフィルム(表*

*面抵抗 $5 \times 10^{15} \Omega$)を実施例1~2と同一の重合体溶液に浸漬した後、第3表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第3表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第3表に示した。

第 3 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	120℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	0時間	0時間	0時間
	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
2	3×10^{11}	3×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{11}
20	5×10^{12}	7×10^{12}	2×10^{11}	5×10^{11}
40	2×10^{13}	1×10^{13}	5×10^{12}	5×10^{11}
100	4×10^{13}	5×10^{13}	8×10^{12}	6×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。6-ナイロンフィルムに対して20は特に耐水洗性がすぐれていることがわかる。

実施例 6~7、比較例 6

$$\left[\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}^+}} - \text{CH}_3 \right] \text{Cl}^-$$
 が40g、スチレン60g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール150gからなる溶液を63℃で11時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は670センチトックスであつた。)にさらにメタノールを加えて、5%メタノール溶液にした後、すでに成形された市販のポリエチレンテレフタレートのフィルムを浸漬し、エアオープンで第4表に示す温度および時間だけ加熱した。このフィルムについて第4表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第4表に示した。

第 4 表

	比較例6	実施例6	実施例7
加熱温度	50℃	120℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	1時間
水洗時間	0時間	0時間	0時間
	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
2	3×10^{12}	2×10^{11}	2×10^{11}
20	1×10^{14}	5×10^{11}	3×10^{11}
50	6×10^{15}	5×10^{11}	5×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

加熱温度が50℃(比較例6)では加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きくなる。

実施例 8

$$\left[\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}^+}} - \text{CH}_3 \right] \text{ClO}_4^-$$

が30g、メタクリル酸メチル70g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65℃で24時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は800センチトックスであつた。)にさらにメタノールを加えて5%メタノール溶液とした後に実施例5と同様な成形物を浸漬し第5表に示

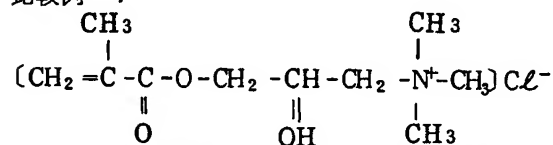
す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物 *表面抵抗を測定した。結果は第5表に示した。について第5表に示す時間だけ水洗を行なった後*

第5表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	130℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間			
	8×10 ¹⁰ Ω	9×10 ¹⁰ Ω	7×10 ¹⁰ Ω	8×10 ¹⁰ Ω
2	2×10 ¹¹	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹	9×10 ¹⁰
50	2×10 ¹³	4×10 ¹³	2×10 ¹²	1×10 ¹¹
100	5×10 ¹³	6×10 ¹³	5×10 ¹²	1×10 ¹¹

この場合表面抵抗が1×10¹³Ω以下であれば *60℃で15時間加熱した。この溶液をアセトン
実用上問題ない。

比較例 7



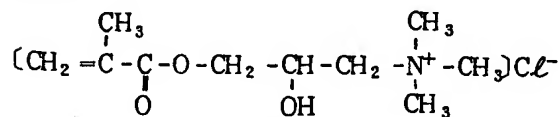
を100g、溶媒として水300g、触媒として 20 について第6表に示す時間だけ水洗を行なった後、
過硫酸カリウム0.5gを用いて窒素雰囲気中で * 表面抵抗を測定した。結果は第6表に示した。

第6表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	130℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	5時間
水洗時間	0時間			
	3×10 ¹⁰ Ω	2×10 ¹⁰ Ω	2×10 ¹⁰ Ω	1×10 ¹⁰ Ω
2	5×10 ¹⁵	6×10 ¹⁵	5×10 ¹⁴	7×10 ¹³
5	2×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	3×10 ¹⁵	2×10 ¹⁴
10	—	—	—	6×10 ¹⁵

これよりホモポリマーを塗布すると耐水性が劣ることがわかる。

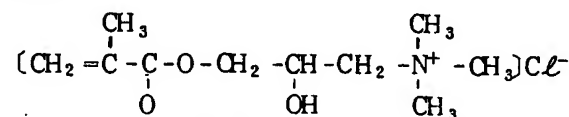
実施例 9



が30g、メタクリル酸70g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびエタノール300gからなる溶液を61℃で24時間加熱して得られる重合体溶液にさらにエタノールを加えて、5%エタノール溶液とした。この溶液に実施例1で用いたガラス繊維入りポリプロピレンの板を1秒間浸漬し取り出

した後、100℃で30分間加熱した。この板について第7表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第7表に示した。

実施例 10

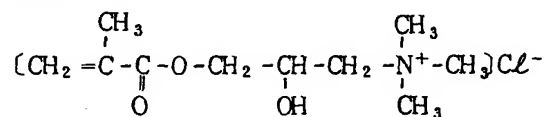


が40g、アクリルアミド60g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびエタノール300gからなる溶液を62℃で24時間加熱して得られる重合体溶液にさらにエタノールを加えて5%エタノール溶液とした。この溶液を用いて実施例9と同様の条

11

件でガラス繊維入りポリプロピレンの板に帯電防止処理を行った後、表面抵抗を測定した。結果は第7表に示した。

実施例 11



が10g、酢酸ビニル90g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびエタノール150gからなる溶液を60℃で10時間加熱して得られる重合体溶液にさらにエタノールを加えて5%エタノール溶液とした。この溶液を用いて実施例9と同様の条件でガラス繊維入りポリプロピレンの板に帯電防止処

12

理を行った後、表面抵抗を測定した。結果は第7表に示す。

第 7 表

		実施例 9	実施例 10	実施例 11
加熱温度 加熱時間			100℃ 30分	
水洗時間	0時間	$4 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$
	2	8×10^{11}	8×10^{11}	7×10^{11}
	50	4×10^{12}	6×10^{12}	2×10^{12}
	100	—	—	—